

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17346

(43)公開日 平成10年(1998) 1 月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 24/26			C 0 4 B 24/26	H B
C 0 8 F 2/38	MCN		C 0 8 F 2/38	MCN
290/06	MRS		290/06	MRS
C 0 8 L 55/00	LMG		C 0 8 L 55/00	LMG
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-188628

(22)出願日 平成8年(1996) 6 月28日

(71)出願人 000210654

竹本油脂株式会社

愛知県蒲郡市港町2番5号

(72)発明者 木之下 光男

愛知県豊川市為当町椎木308番地

(72)発明者 三浦 義雅

愛知県西尾市鷺ヶ池町中屋敷55番地

(72)発明者 荒島 猛

愛知県蒲郡市平田町下五反田1番地の2

(72)発明者 高橋 智雄

愛知県豊橋市上野町字新上野29番地の1

(74)代理人 弁理士 入山 宏正

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水硬性セメント組成物用流動性低下防止剤及び水硬性セメント組成物の流動性低下防止方法

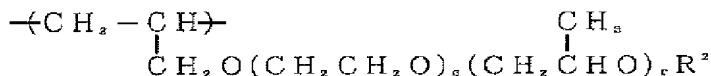
(57)【要約】

【課題】水硬性セメント組成物に凝結遅延を起こすことなく、その経時的な流動性低下を防止できる、水硬性セメント組成物用流動性低下防止剤を提供するものである。

【解決手段】特定の2種の繰返し単位をそれぞれ所定割合で有し且つ特定の末端基を有する数平均分子量500～20000の水溶性ビニル共重合体を、水硬性セメント組成物用流動性低下防止剤として用いた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式1で示される繰り返し単位／下記の式2で示される繰り返し単位＝3／2～2／3（モル比）の割合で有し且つ末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有する数平均分子量500～20000の水溶性ビニル共重合体から成ることを特徴とする水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。



（式1及び式2において、

R¹：炭素数1～3のアルキル基、フェニル基又はベンジル基

R²：H又はCH₃。

p：1～50の整数

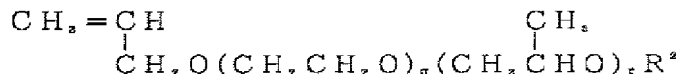
q：1～50の整数

r：1～25の整数

M：水素又は塩基）

【請求項2】 水溶性ビニル共重合体が次の第1工程、第2工程及び第3工程を経て得られるものである請求項1記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。

第1工程：下記の式3で示されるビニル単量体／下記の式4で示されるビニル単量体＝3／2～2／3（モル比）の割合でラジカル開始剤存在下に共重合させた後、



（式3及び式4において、

R¹：炭素数1～3のアルキル基、フェニル基又はベンジル基

R²：H又はCH₃。

p：1～50の整数

q：1～50の整数

r：1～25の整数

M：水素又は塩基）

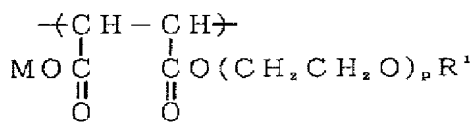
【請求項3】 第1工程において、分子内に水酸基及び／又はチオール基をこれらの合計で少なくとも2個有する化合物を加えてラジカル停止する請求項2記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。

【請求項4】 第1工程において、分子内にチオール基及びα、β-不飽和炭化水素基を有する化合物を加えてラジカル停止する請求項2記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。

【請求項5】 第2工程において、ラジカル開始剤として分子内に水酸基を有するアゾビス系化合物を加える請求項2、3又は4記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。

【請求項6】 第3工程において、スルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体としてアリルスルホン酸塩及び／又はメタリルスルホン酸塩を用

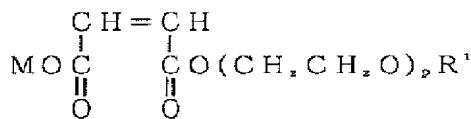
【式1】



【式2】

ラジカル停止し、ラジカル停止した共重合体を得る工程
第2工程：ラジカル停止した共重合体を含む系にラジカル開始剤を加えて該共重合体をラジカル活性化する工程
第3工程：ラジカル活性化した共重合体にスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体の1種又は2種以上をラジカル付加若しくはラジカル付加重合させ、末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有する水溶性ビニル共重合体を得る工程

【式3】



【式4】

いる請求項2、3、4又は5記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。

【請求項7】 第3工程において、スルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体としてビニルスルホン酸塩、イソプロペニルスルホン酸塩、スチレンスルホン酸塩及びイソプロペニルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる1種又は2種以上を用いる請求項2、3、4又は5記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。

【請求項8】 水溶性ビニル共重合体が数平均分子量1000～10000のものである請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤。

【請求項9】 セメント、骨材、セメント分散剤及び水を含む水硬性セメント組成物の流動性の低下を防止する方法であって、請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の水硬性セメント組成物流動性低下防止剤を該セメント100重量部当たり1.5重量部以下の割合となるように、且つ該水硬性セメント組成物流動性低下防止剤／該セメント分散剤＝95／5～2／98（重量比）の割合となるように加えることを特徴とする水硬性セメント組成物の流動性低下防止方法。

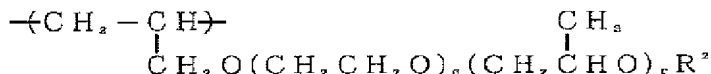
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水硬性セメント組成物用流動性低下防止剤（以下、単に流動性低下防止剤という）及び水硬性セメント組成物の流動性低下防止方法に関し、更に詳しくはセメントペースト、セメントグラウト、モルタル、コンクリート等の水硬性セメント組成物の流動性の経時的低下（以下、スランプロスという）を防止できる流動性低下防止剤及び流動性低下防止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水硬性セメント組成物の流動性を高めるために各種のセメント分散剤が用いられているが、一般にセメント分散剤を用いて高度に減水した水硬性組成物を調製すると、そのスランプロスが著しく、作業性及び施工性が低下するという問題がある。そこで従来、スランプロスの防止を図るため、それ自体にスランプロス防止性能を有する水溶性ビニル共重合体をセメント分散剤として使用する提案がなされている。このような水溶性ビニル共重合体の例としては、1) (メタ) アクリル酸塩を共重合して得られる水溶性ビニル共重合体（特開平1-226757号公報、特開平4-209613号公報）、2) 無水マレイン酸とアルケニルエーテルとの共重合体やその誘導体（特公昭58-38380号公報、特開昭63-285140号公報、特開平2-163108号公報）等がある。ところが、これらの水溶性ビニル共重合体をセメント分散剤として用いる従来法には、スランプロス防止が不充分という欠点がある。また、スランプロスの防止を図るため、所謂流動性低下防止剤をセメント分散剤と併用する提案もなされている。このような例としては、無水マレイン酸とオレフィンとから得られる非水溶性共重合体をセメント分散剤と併用し、該非水溶性共重合体がセメントの水和反応によって生成する塩基性水酸化物により加水分解されて徐々に水溶性共重合体になる性質を利用して、スランプロス防止性を得るという提案がある（特公平5-67579）。ところ



【0007】（式1及び式2において、

R¹：炭素数1～3のアルキル基、フェニル基又はベンジル基

R²：H又はCH₃

p：1～50の整数

q：1～50の整数

r：1～25の整数

M：水素又は塩基）

【0008】本発明の流動性低下防止剤である水溶性ビニル共重合体は、式1で示される繰返し単位／式2で示される繰返し単位＝3／2～2／3（モル比）の割合、好ましくは11／9～9／11（モル比）の割合で

が、上記のような流動性低下防止剤をセメント分散剤と併用する従来法には、スランプロス防止性能が経時的に変化し、低下するという欠点があり、また凝結遅延が大きいという欠点もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、それ自体にスランプロス防止性能を有する水溶性ビニル共重合体をセメント分散剤として用いる従来法ではスランプロス防止が不充分であり、また従来の流動性低下防止剤をセメント分散剤と併用する方法ではスランプロス防止性能の経時的低下や凝結遅延が起こるという点である。

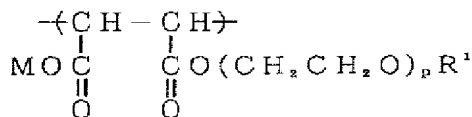
【0004】

【課題を解決するための手段】しかして、本発明者らは上記の課題を解決するべく鋭意研究した結果、流動性低下防止剤として、特定の2種の繰返し単位をそれぞれ所定割合で有し且つ特定の末端基を有する数平均分子量500～20000の水溶性ビニル共重合体を用いることが正しく好適であることを見出した。

【0005】すなわち本発明は、下記の式1で示される繰返し単位／下記の式2で示される繰返し単位＝3／2～2／3（モル比）の割合で有し且つ末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有する数平均分子量500～20000の水溶性ビニル共重合体から成ることを特徴とする流動性低下防止剤と、これを用いる水硬性セメント組成物の流動性低下防止方法とに係る。

【0006】

【式1】



【式2】

有するものである。双方の繰返し単位はランダム結合したものであっても、或はブロック結合したものであってもよい。またこの水溶性ビニル共重合体は、その末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有するものである。末端基は、式1で示される繰返し単位と式2で示される繰返し単位とで構成される共重合体の片末端に存在していても、或は両末端に存在していてもよい。かかる末端基は、後述するように、式1で示される繰返し単位と式2で示される繰返し単位とで構成される共重合体にスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体をラジカル付加若しくはラジカル付加重合させることにより形成することができ

る。更にこの水溶性ビニル共重合体はその数平均分子量（GPC法、プルラン換算、以下同じ）が500～20000のもの、好ましくは1000～10000のものである。水溶性ビニル共重合体中における式1で示される繰返し単位の繰返し数、式2で示される繰返し単位の繰返し数、双方の繰返し単位の合計量と末端基との割合は、上記のような数平均分子量との関係で適宜に選択し得るが、双方の繰返し単位の合計量が全体の60重量%以上となるようにするのが好ましく、全体の80重量%以上となるようにするのが更に好ましい。

【0009】式1で示される繰返し単位及び式2で示される繰返し単位はそれぞれ相当するビニル単量体を共重合させることにより形成される。式1で示される繰返し単位を形成することとなるビニル単量体としては、いずれもオキシエチレン単位の繰返し数が1～50である、1)炭素数1～3のアルコキシポリエトキシエチルマレイン酸モノエステル、2)フェノキシポリエトキシエチルマレイン酸モノエステル、3)ベンジルポリエトキシエチルマレイン酸モノエステル、4)前記1)～3)の塩が挙げられる。4)の塩を形成することと成る塩基としては、a)ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、b)カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、c)アンモニウム、d)ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミンが挙げられる。なかでも、いずれもオキシエチレン単位の繰返し数が3～30である、炭素数1～3のアルコキシポリエトキシエチルマレイン酸モノエステルのアルカリ金属塩、フェノキシポリエトキシエチルマレイン酸モノエステルのアルカリ金属塩が好ましい。

【0010】式2で示される繰返し単位を形成することとなるビニル単量体としては、いずれもオキシエチレン単位の繰返し数が1～50であってオキシプロピレン単位の繰返し数が1～25である、1)ポリプロボキシポリエトキシエチルモノアリルエーテル、2)メトキシポリプロボキシポリエトキシエチルアリルエーテルが挙げられる。なかでも、オキシエチレン単位の繰返し数が10～45であって且つオキシプロピレン単位の繰返し数が2～15である、ポリプロボキシポリエトキシエチルモノアリルエーテルが好ましい。

【0011】また水溶性ビニル共重合体の末端基であるスルホン酸塩基で置換された炭化水素基としては、1)スルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体をラジカル付加して得られる置換アルケン基、2)スルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不

飽和炭化水素単量体をラジカル付加重合して得られるポリ置換アルケン基が挙げられる。なかでも、a)アリルスルホン酸塩又はメタリルスルホン酸塩をラジカル付加して得られる置換アルケン基、b)ビニルスルホン酸塩、イソプロペニルスルホン酸塩、スチレンスルホン酸塩又はイソプロペニルベンゼンスルホン酸塩をラジカル付加して得られる置換アルケン基、c)前記b)に例示したような塩の1種をラジカル付加重合して得られるポリ置換アルケン基、d)前記c)に例示したような塩の2種以上をラジカル付加重合して得られるポリ置換アルケン基が好ましい。いずれの場合も、スルホン酸塩基を形成することとなる塩基としては、式1について前述したようなアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルカノールアミン等が挙げられるが、なかでもアルカリ金属が好ましい。

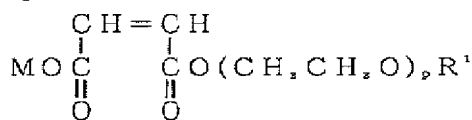
【0012】本発明は水溶性ビニル共重合体中における末端基としてのスルホン酸塩基で置換された炭化水素基の含有割合を特に制限するものではないが、通常、水溶性ビニル共重合体1分子当たり、1)ラジカル付加して得られる置換アルケン基の場合は1～2モル、2)ラジカル付加重合して得られるポリ置換アルケン基の場合は3～4モルとする。

【0013】本発明の流動性低下防止剤である水溶性ビニル共重合体は、種々の方法で得ることができるが、次の第1工程、第2工程及び第3工程を経て得るのが有利である。

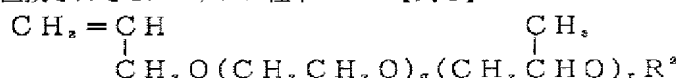
第1工程：下記の式3で示されるビニル単量体/下記の式4で示されるビニル単量体=3/2～2/3（モル比）の割合でラジカル開始剤存在下に共重合させた後、ラジカル停止し、ラジカル停止した共重合体を得る工程
第2工程：ラジカル停止した共重合体を含む系にラジカル開始剤を加えて該共重合体をラジカル活性化する工程
第3工程：ラジカル活性化した共重合体にスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体の1種又は2種以上をラジカル付加若しくはラジカル付加重合させ、末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有する水溶性ビニル共重合体を得る工程

【0014】

【式3】



【式4】



R²: H又はCH₃

p: 1～50の整数

q: 1～50の整数

【0015】(式3及び式4において、
R¹: 炭素数1～3のアルキル基、フェニル基又はベンジル基

r : 1～25の整数

M : 水素又は塩基)

【0016】第1工程では、式3で示されるビニル単量体/式4で示されるビニル単量体 $=3/2 \sim 2/3$ (モル比)の割合、好ましくは $11/9 \sim 9/11$ (モル比)の割合でラジカル開始剤存在下に共重合させる。この場合の式3で示されるビニル単量体は式1で示される繰り返し単位を形成することとなるビニル単量体であり、また式4で示されるビニル単量体は式2で示される繰り返し単位を形成することとなるビニル単量体である。式3で示されるビニル単量体と式4で示されるビニル単量体とは、水又は水と水溶性の有機溶媒との混合溶媒を用いた水系溶液重合で共重合させることができる。双方のビニル単量体の共重合反応に用いるラジカル開始剤としては、共重合反応温度下で分解してラジカルを発生するものであればよいが、水溶性のラジカル開始剤を用いるのが有利である。

【0017】かかる水溶性のラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等が挙げられる。これらは、亜硫酸塩やL-アスコルビン酸の如き還元性物質、更にはアミン等と組み合わせ、レドックス開始剤として用いることもできる。また硝酸第2セリウムアンモニウム、硫酸第2セリウムアンモニウム等の強酸化剤としての第2セリウム塩触媒を用いてもよい。これら水溶性のラジカル開始剤の好適な使用量は、水溶性のラジカル開始剤や共重合に供するビニル単量体の種類により異なるが、例えば過硫酸アンモニウムを用いる場合には、式3で示されるビニル単量体と式4で示されるビニル単量体との合計量に対して0.2～3重量%の範囲とするのが好ましい。

【0018】第1工程では、前記したビニル単量体のラジカル共重合において、その反応系のラジカル停止を適時に行ない、ラジカル停止した共重合体を得る。ラジカル停止の方法としては、ラジカルが反応系から完全に消失してラジカル共重合反応が実質的に停止するまで反応を継続する方法と、強制的にラジカルを分解消失させるラジカル停止剤を反応系に加える方法との大別して2種の方法がある。

【0019】かかるラジカル停止剤としては従来公知の化合物を用いることができるが、有利に使用できるラジカル停止剤としては、1) 2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、ジチオエリスリトール、1, 2-エタンジチオール等の、分子内に水酸基又はチオール基を少なくとも2個有する化合物、2) 分子内にチオール基及び α , β -不飽和炭化水素基を有する化合物が挙げられる。このような後者の化合物としては、メルカプトエチル(メタ)アクリレート、メルカプトエチルクロトン酸エステル等の α , β -不飽和モノカルボン酸メルカプトアルキルエステルがあ

る。ラジカル停止剤として上記のような1)又は2)の化合物を用いる有利性は、得られるラジカル停止した共重合体の末端に、後述する第2工程の反応におけるラジカル開始剤を加えた場合のラジカル活性点を付与することができ、引き続いての後述する第3工程におけるスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体のラジカル付加又はラジカル付加重合を効率良く選択的に行なうことができる点にある。

【0020】第1工程において、ラジカル停止剤を共重合反応系に加える目的は、本来的には共重合反応を停止させる点にあるが、更には得られるラジカル停止した共重合体の分子量調節が可能となる点にある。この意味から、ラジカル停止剤の添加は、共重合反応の任意の時点で、一度に又は分割して行なうことができるが、本発明は、分子量調節の目的で、ラジカル停止剤の他に、公知の連鎖移動剤、例えばメルカプト酢酸等の使用を制限するものではない。ラジカル停止剤の添加量は、ラジカル停止した共重合体の分子量の大小、ビニル単量体や水系溶媒更にはラジカル停止剤の種類によって、その好適な使用量が決定されるが、通常、ラジカル停止した共重合体を形成することとなる式3で示されるビニル単量体と式4で示されるビニル単量体との合計量に対して1～50モル%である。

【0021】式3で示されるビニル単量体と式4で示されるビニル単量体とを用いた水系溶液ラジカル共重合それ自体については従来公知の方法が適用できる。本発明は、共重合反応系へのビニル単量体の導入方法や時期について特に制限するものではない。ビニル単量体の全量を共重合反応開始前に共重合反応系へ導入してもよいし、また分割して共重合反応系へ導入してもよい。共重合反応温度は室温～水系溶媒の沸点までの範囲でとり得るが、好ましくは $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。ラジカル開始剤として前記したレドックス系溶媒を用いる場合の共重合反応温度は上記温度よりも $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 低下させることができる。

【0022】第2工程では、第1工程で得たラジカル停止した共重合体を含む系にラジカル開始剤を加えて、該共重合体をラジカル活性化する。第1工程で得た反応液中に未反応ビニル単量体が残存していない場合には該反応液をそのまま第2工程に供することもできるが、第1工程で得た反応液中に未反応のビニル単量体が残存している場合には該反応液からラジカル停止した共重合体を分離し、分離した該共重合体を第2工程へ供する。第2工程で用いるラジカル開始剤は第1工程で用いたラジカル開始剤と同様のものでよい。

【0023】第1工程において、ラジカル停止剤を用いないでラジカル停止を行なうことにより得られたラジカル停止した共重合体に対しては、次の第3工程で用いるスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体のラジカル付加又はラジカル付加重合を効率

良く選択的に行なうために、分子内に水酸基を有するアゾビス系化合物をラジカル開始剤として加えるのが好ましい。かかるアゾビス系化合物は第1工程においてラジカル停止剤を用いてラジカル停止を行なうことにより得られたラジカル停止した共重合体に対してもその適用を制限するものではない。分子内に水酸基を有するアゾビス系化合物としては、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-{1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル}プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-{1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル}プロピオンアミド]等が挙げられる。

【0024】第2工程で用いるラジカル開始剤の使用量は、該ラジカル開始剤の種類や次の第3工程で用いるスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体の種類により異なるが、通常、第1工程で得たラジカル停止した共重合体に対して0.1~5重量%の範囲である。

【0025】第3工程では、第2工程でラジカル活性化された共重合体にスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体の1種又は2種以上をラジカル付加若しくはラジカル付加重合させて、共重合体の末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有する水溶性ビニル共重合体を得る。

【0026】本発明はラジカル活性化された共重合体にラジカル付加若しくはラジカル付加重合させるスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体を特に制限するものではないが、これには例えば、1)アリルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸塩等の主にラジカル付加に好適な単量体、2)ビニルスルホン酸塩、イソプロペニルスルホン酸塩、スチレンスルホン酸塩、イソプロペニルベンゼンスルホン酸塩等のラジカル付加若しくはラジカル付加重合に好適な単量体等が挙げられる。前記1)及び2)の単量体において、塩を形成することと成る塩基としては、式1について前述したと同様のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルカノールアミン等が挙げられるが、なかでもアルカリ金属が好ましい。

【0027】ラジカル活性化された共重合体とスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体との反応割合は、第1工程で用いたラジカル停止剤の種類や第2工程で用いたラジカル開始剤の種類、例えば分子中に水酸基を有するアゾビス系化合物の使用の有無等により異なるが、通常、ラジカル活性化された共重合体1モルに対し1~10モル、好ましくは1.5~5モルである。ラジカル活性化された共重合体とスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体とのラジカル付加若しくはラジカル付加重合それ自体は公知の方法に準じて行なうことができる。

【0028】第2工程で得たラジカル活性化された共重合体とスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体とのラジカル付加又はラジカル付加重合においては、ラジカル活性化された共重合体の末端ラジカル活性点1個当たり1分子がラジカル付加したもの或は数分子がラジカル付加重合したものが得られる。本発明において用いるスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体は、他のスルホン酸系ビニル単量体、例えば、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート等の(メタ)アクリロキシスルホネート類、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート等の(メタ)アクリルアミドスルホネート類、等のスルホン酸基を有するがモノエチレン性不飽和炭化水素単量体ではないものに比べて、極めて高い反応選択性を有しているために、末端構造の規制された水溶性ビニル共重合体を得られるのである。

【0029】次に、以上説明したような水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤を用いる水硬性セメント組成物の流動性低下防止方法について説明する。この方法は、本発明の流動性低下防止剤を、セメント、骨材、セメント分散剤及び水を含むして成る水硬性セメント組成物に所定割合で加える方法である。

【0030】水硬性セメント組成物を構成するセメントとしては、普通セメント、早強セメント、超早強セメント、中庸熟セメント等のポルトランドセメントの他に、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカセメント等の混合セメントが挙げられる。また骨材としては、川砂、山砂、海砂等の細骨材、更には川砂利、碎石、軽量骨材等の粗骨材が挙げられる。

【0031】水硬性セメント組成物を構成するセメント分散剤としては、(メタ)アクリル酸系水溶性ビニル共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、アミノスルホン酸フェノールホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸、ヒドロキシカルボン酸及びそれらの塩等が挙げられるが、なかでも(メタ)アクリル酸系水溶性ビニル共重合体が好ましい。

【0032】かかる(メタ)アクリル酸系水溶性ビニル共重合体は、(メタ)アクリル酸又はその塩とこれと共重合可能なビニル単量体の1種又は2種以上とを共重合して得られるものである。共重合可能なビニル単量体としては、アルコキシポリエチキシル(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリエチキシルモノ(メタ)アリルエーテル、(メタ)アリルスルホン酸塩、p-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。かかる(メタ)アクリル酸系水溶性ビニル共重合体それ自体は公知であり、例えば特開平1-226757号公報、特開平6-206750号公報等に記載のものが挙げられる。

【0033】本発明では、本発明の流動性低下防止剤を以上説明したような水硬性セメント組成物を構成するセメント100重量部当たり1.5重量部以下の割合、好ましくは0.01~1.0重量部の割合となるように、且つ流動性低下防止剤/セメント分散剤=95/5~2/98(重量比)の割合、好ましくは50/50~5/95(重量比)の割合となるように加える。

【0034】本発明は、本発明の流動性低下防止剤を水硬性セメント組成物に添加する方法及び添加する時期を特に制限するものではない。添加する方法としては、流動性低下防止剤を単独の水溶液として添加する方法、或は併用するセメント分散剤と予め混合して一液としておいた混合水溶液を添加する方法等が挙げられるが、後者の方法が有利である。また添加する時期としては、水硬性セメント組成物の練り混ぜ時に練り混ぜ水と一緒に添加したり、或は水硬性セメント組成物の練り混ぜ後に添加することもできる。

【0035】本発明の流動性低下防止剤を使用するに際しては、合目的的に他の剤を併用することもできる。かかる剤としては、空気連行剤、消泡剤、硬化促進剤、遅延剤、防水剤、収縮低減剤等が挙げられる。

【0036】本発明の流動性低下防止剤はセメントペースト、セメントグラウト、モルタル、コンクリート等の水硬性セメント組成物に対して用いることができるが、特にセメント分散剤として高性能減水剤や高性能AE減水剤を使用して製造されるコンクリートの練り混ぜ時に添加すると、高流動性を維持しながら、そのスランプロスを防止し、建設現場における作業性及び施工性を高めることができる。

【0037】

【発明の実施の形態】本発明に係る流動性低下防止剤の実施形態としては、次の1)~9)が好適例として挙げられる。

1)メトキシポリエトキシ(p=9、pはオキシエチレン単位の繰返し数、以下同じ)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩から形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=2、rはオキシプロピレン単位の繰返し数、以下同じ)ポリエトキシ(q=15、qはオキシエチレン単位の繰返し数、以下同じ)モノア릴エーテルから形成される繰返し単位(式2で示される繰返し単位)=1/1(モル比)の割合で有し且つメタリルスルホン酸ナトリウムのラジカル付加により形成される末端基を有する数平均分子量3700の水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

【0038】2)メトキシポリエトキシ(p=9)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩から形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=30)エチルモノア릴エーテルから形成される繰返し単位(式2で

示される繰返し単位)=1/1(モル比)の割合で有し且つメタリルスルホン酸ナトリウムのラジカル付加により形成される末端基を有する数平均分子量6700の水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

【0039】3)メトキシポリエトキシ(p=2)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩から形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=15)モノア릴エーテルから形成される繰返し単位(式2で示される繰返し単位)=1/1(モル比)の割合で有し且つアリルスルホン酸ナトリウムのラジカル付加により形成される末端基を有する数平均分子量4200の水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

【0040】4)メトキシポリエトキシ(p=9)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩から形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=30)エチルモノア릴エーテルから形成される繰返し単位(式2で示される繰返し単位)=1/1(モル比)の割合で有し且つビニルスルホン酸ナトリウムのラジカル付加重合により形成される末端基を有する数平均分子量7800の水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

【0041】5)フェノキシポリエトキシ(p=30)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩から形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=30)エチルモノア릴エーテルから形成される繰返し単位(式2で示される繰返し単位)=46/54(モル比)の割合で有し且つイソプロペニルスルホン酸ナトリウムのラジカル付加により形成される末端基を有する数平均分子量6100の水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

【0042】6)メトキシポリエトキシ(p=2)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩から形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=10)ポリエトキシ(q=40)エチルモノア릴エーテルから形成される繰返し単位(式2で示される繰返し単位)=53/47(モル比)の割合で有し且つスチレンスルホン酸ナトリウムのラジカル付加により形成される末端基を有する数平均分子量8500の水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

【0043】7)メトキシポリエトキシ(p=2)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩から形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=10)ポリエトキシ(q=40)エチルモノア릴エーテルから形成される繰返し単位(式2で示される繰返し単位)=53/47(モル比)の割合で有し且つイソプロペニルベンゼンスルホン酸ナトリウムのラジカル付加により形成される末端基を有する数

平均分子量8100の水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

【0044】8) 下記の第1工程、第2工程及び第3工程を経て得られる水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

第1工程：メトキシポリエトキシ ($p=9$) エチルマレイン酸モノエステル (式3で示されるビニル単量体) / ポリプロポキシ ($r=2$) ポリエトキシ ($q=15$) モノアリルエーテル (式4で示されるビニル単量体) = 1 / 1 (モル比) の割合で過硫酸アンモニウムの存在下に共重合させた後、2-メルカプトエタノールを用いてラジカル停止し、ラジカル停止した共重合体を得る工程

第2工程：第1工程で得たラジカル停止した共重合体を含む系に過硫酸アンモニウムを加えて該共重合体をラジカル活性化する工程

第3工程：第2工程においてラジカル活性化した共重合体にメタリルスルホン酸ナトリウムをラジカル付加反応させ、末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有する数平均分子量3700の水溶性ビニル共重合体を得る工程

【0045】9) 下記の第1工程、第2工程及び第3工程を経て得られる水溶性ビニル共重合体から成る流動性低下防止剤。

第1工程：メトキシポリエトキシ ($p=9$) エチルマレイン酸モノエステル (式3で示されるビニル単量体) / ポリプロポキシ ($r=2$) ポリエトキシ ($q=30$) エチルモノアリルエーテル (式4で示されるビニル単量体) = 1 / 1 (モル比) の割合で過硫酸アンモニウムの存在下に共重合させた後、3-メルカプト-1, 2-プロポジオールを用いてラジカル停止し、ラジカル停止した共重合体を得る工程

第2工程：第1工程で得たラジカル停止した共重合体を含む系に過硫酸アンモニウムを加えて該共重合体をラジカル活性化する工程

第3工程：第2工程においてラジカル活性化した共重合体にビニルスルホン酸ナトリウムをラジカル付加重合反応させ、末端基としてスルホン酸塩基で置換された炭化水素基を有する数平均分子量7800の水溶性ビニル共重合体を得る工程

【0046】また本発明に係る水硬性セメント組成物の流動性低下防止方法の実施形態としては、次の10) ~ 13) が好適例として挙げられる。

10) ホバートミキサーに、普通ポルトランドセメント (比重=3.16、ブレン値=3350) 100重量部、細骨材 (大井川砂、比重=2.62) 235重量部、水55重量部、セメント分散剤としてポリ (メタ) アクリル酸系水溶性ビニル共重合体タイプの高性能AE減水剤 (竹本油脂社製のチューボールHP-11) 0.18重量部及び前記1) の流動性低下防止剤0.02重量部を投入して練り混ぜる方法。

【0047】11) 流動性低下防止剤として、前記2)、3)、4)、5)、6)、7)、8) 又は9) の流動性低下防止剤を用いること以外は前記10) のように各材料を練り混ぜる方法。

【0048】12) バン型強制ミキサーに、普通ポルトランドセメント (比重=3.16、ブレン値=3350) 12.8重量部、細骨材 (大井川砂、比重=2.62) 35重量部及び粗骨材 (岡崎産碎石、比重=2.66) 38.5重量部を順次投入して15秒間空練りした後、前記10) と同じセメント分散剤0.023重量部、前記1) の流動性低下防止剤0.00256重量部及び水6.56重量部を投入して練り混ぜる方法。

【0049】13) 流動性低下防止剤として、前記2)、3)、4)、5)、6)、7)、8) 又は9) の流動性低下防止剤を用いること以外は前記12) のように各材料を練り混ぜる方法。

【0050】

【実施例】以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例等において、部は重量部を、また%は空気量を除き重量%を意味する。

【0051】試験区分1 (流動性低下防止剤としての水溶性ビニル共重合体の合成)

・実施例1

メトキシポリエトキシ ($p=9$) エチルマレイン酸モノエステル132部 (0.251モル)、ポリプロポキシ ($r=2$) ポリエトキシ ($q=15$) モノアリルエーテル210部 (0.251モル)、2-メルカプトエタノール8部 (0.102モル) 及びイオン交換水260部をフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気窒素置換して反応系の温度を温水浴にて80℃に保った。次に過硫酸アンモニウムの10%水溶液30部を投入してラジカル重合を開始し、8時間重合反応を継続した。そして2-メルカプトエタノールの20%水溶液40部を投入してラジカル停止し、更に30%水酸化ナトリウム水溶液33部を投入して中和した。中和した反応液からセルローズチューブ膜を用いて残存する触媒及び未反応単量体等を透析により取り除き、精製して乾燥した共重合体 {メトキシポリエトキシ ($p=9$) エチルマレイン酸モノエステルから形成される繰り返し単位 (式1で示される繰り返し単位) / ポリプロポキシ ($r=2$) ポリエトキシ ($q=15$) モノアリルエーテルから形成される繰り返し単位 (式2で示される繰り返し単位) = 1 / 1 (モル比)、分子量3400、イオン含有量1.7%} を得た。次に、この共重合体300部 (0.088モル) 及びイオン交換水675部を別のフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて70℃に保ち、過硫酸アンモニウムの10%水溶液40部を投入して、共重合体をラジカル活性化

した後、更にメタリルスルホン酸ナトリウムの20%水溶液142部(0.180モル)を投入し、2時間反応を継続して、ラジカル付加反応を完結した。ラジカル付加反応を完結した反応液から不純物を前述のように透析により取り除き、精製して乾燥した水溶性ビニル共重合体(P-1)を得た。水溶性ビニル共重合体(P-1)をNMR、ICP発光分光分析、熱分解ガスクロマトグラフィ、元素分析、GPC、滴定等で分析したところ、カルボキシル価36、イオウ含有量3.3%、各構成単位の割合は相当する各ビニル単量体に換算すると、メトキシポリエトキシ(p=9)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩/ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=15)モノアリルエーテル=1/1(モル比)の割合で有し且つメタリルスルホン酸ナトリウムのラジカル付加により形成された末端基を有する数平均分子量3700の水溶性ビニル共重合体であった。

【0052】・実施例2、3、5、7及び比較例1～3
実施例1と同様にして、水溶性ビニル共重合体(P-2)、(P-3)、(P-5)、(P-7)及び(R-1)～(R-3)を得た。各水溶性ビニル共重合体の内容を表1及び表2にまとめて示した。

【0053】・実施例4

メトキシポリエトキシ(p=9)エチルマレイン酸モノエステル132部(0.251モル)、ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=30)モノアリルエーテル376部(0.251モル)、3-メルカプト-1, 2-エポキシベンジオール11部(0.102モル)及びイオン交換水260部をフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気窒素置換して反応系の温度を温水浴にて80℃に保った。次に過硫酸アンモニウムの10%水溶液30部を投入してラジカル重合を開始し、8時間重合反応を継続した。そして3-メルカプト-1, 2-エポキシベンジオールの20%水溶液55部を投入してラジカル停止し、更に30%水酸化ナトリウム水溶液33部を投入し

て中和した。中和した反応液から実施例1と同様の透析により不純物を取り除き、精製して乾燥した共重合体{メトキシポリエトキシ(p=9)エチルマレイン酸モノエステルから形成される繰返し単位(式1で示される繰返し単位)/ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=30)モノアリルエーテルから形成される繰返し単位(式2で示される繰返し単位)=1/1(モル比)、分子量7400、イオウ含有量0.86%}を得た。次に、この共重合体740部(0.100モル)及びイオン交換水675部を別のフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて70℃に保ち、過硫酸アンモニウムの10%水溶液60部を投入して、共重合体をラジカル活性化した後、更にビニルスルホン酸ナトリウムの20%水溶液208部(0.320モル)を投入し、2時間反応を継続してラジカル付加重合反応を完結した。ラジカル付加重合反応を完結した反応液から前述のように透析により不純物を取り除き、精製して乾燥した水溶性ビニル共重合体(P-4)を得た。水溶性ビニル共重合体(P-4)を実施例1と同様に分析したところ、カルボキシル価26、イオウ含有量2.0%、各構成単位の割合は相当する各ビニル単量体に換算すると、メトキシポリエトキシ(p=9)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩/ポリプロポキシ(r=2)ポリエトキシ(q=30)モノアリルエーテル=1/1(モル比)の割合で有し且つビニルスルホン酸ナトリウムのラジカル付加重合により形成された末端基を有する数平均分子量3700の水溶性ビニル共重合体であった。

【0054】・実施例6及び比較例4

実施例4と同様にして、水溶性ビニル共重合体(P-6)及び(R-4)を得た。各水溶性ビニル共重合体の内容を表1及び表2にまとめて示した。

【0055】

【表1】

区 分	水 溶 性 ビ ニ ル 共重合体	条 件 1			条件2	条件3	条件4		
		種類 a	種類 b	種類 a / 種類 b (モル比)	種類	種類	種類	使用量 (モル)	
実施例 1	P-1	a-1	b-1	1/1	t-1	s-1	c-1	2.0	
	2	P-2	a-1	b-2	1/1	t-2	s-1	c-1	2.1
	3	P-3	a-2	b-1	1/1	t-3	s-1	c-2	2.1
	4	P-4	a-1	b-2	1/1	t-4	s-1	c-3	3.0
	5	P-5	a-3	b-2	9/11	t-1	s-2	c-4	2.0
	6	P-6	a-2	b-3	11/9	t-1	s-1	c-5	4.0
	7	P-7	a-2	b-3	11/9	t-1	s-1	c-6	2.0
比較例	1	R-1	a-1	b-1	7/3	t-1	s-1	c-1	2.0
	2	R-2	a-1	b-1	3/7	t-1	s-1	c-1	2.0
	3	R-3	a-1	b-1	1/1	t-1	s-1	c-1	0.3
	4	R-4	a-1	b-1	1/1	t-1	s-1	c-r-1	2.0

【0056】表1において、

条件1の種類a：式1で示される繰り返し単位を形成することとなるビニル単量体の種類

条件1の種類b：式2で示される繰り返し単位を形成することとなるビニル単量体の種類

条件1の種類a／種類b（モル比）：式1で示される繰り返し単位を形成することとなるビニル単量体／式2で示される繰り返し単位を形成することとなるビニル単量体（モル比）

条件2の種類：用いたラジカル停止剤の種類

条件3の種類：ラジカル停止した共重合体をラジカル活性化させるために用いたラジカル開始剤の種類

条件4の種類：末端基を形成させるために用いたスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体の種類

条件4の使用量（モル）：ラジカル活性化した共重合体1モルに対するスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体の仕込みモル数

a-1：メトキシポリエトキシ（p=9）エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩

a-2：メトキシポリエトキシ（p=3）エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩

a-3：フェノキシポリエトキシ（p=30）エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩

b-1：ポリプロポキシ（r=2）ポリエトキシ（q=15）エチルモノアリルエーテル

b-2：ポリプロポキシ（r=2）ポリエトキシ（q=30）エチルモノアリルエーテル

b-3：ポリプロポキシ（r=10）ポリエトキシ（q=40）エチルモノアリルエーテル

t-1：2-メルカプトエタノール

t-2：2-メルカプトエチルアクリレート

t-3：1，2-エタンジオール

t-4：3-メルカプト1，2-プロパンジオール

s-1：過硫酸アンモニウム

s-2：2，2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド〕

c-1：メタリルスルホン酸ナトリウム塩

c-2：アリルスルホン酸ナトリウム塩

c-3：ビニルスルホン酸ナトリウム塩

c-4：イソプロペニルスルホン酸ナトリウム塩

c-5：スチレンスルホン酸ナトリウム塩

c-6：イソプロペニルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩

c-r-1：2-アクリロキシエチルスルホン酸ナトリウム塩

【0057】

【表2】

区 分	水 溶 性 ビ ニ ル 共 重 合 体	分析値 1 (モル比)	分析値 2	分析値 3		分析値 4
				モル数	重量%	
実施例 1	P-1	1/1	3400	1.8	7.7	3700
2	P-2	1/1	6400	1.7	4.0	6700
3	P-3	1/1	3900	1.8	6.9	4200
4	P-4	1/1	7400	2.8	5.2	7800
5	P-5	46/54	5800	1.8	4.7	6100
6	P-6	53/47	7700	3.5	9.1	8500
7	P-7	53/47	7700	1.8	5.2	8100
比較例 1	R-1	7/3	2900	1.8	8.9	3200
2	R-2	3/7	7000	1.8	3.9	7300
3	R-3	1/1	30700	1.8	0.9	31000
4	R-4	1/1	3400	4.3	22.7	4400

【0058】表2において、

分析値1：（式1で示される繰り返し単位／式2で示される繰り返し単位）の割合（モル比）

分析値2：ラジカル停止した共重合体の数平均分子量

分析値3のモル％：水溶性ビニル共重合体1分子当たりの末端基を形成するスルホン酸塩基で置換されたモノエチレン性不飽和炭化水素単量体の付加モル数

分析値3の重量％：水溶性ビニル共重合体中に占める末端基としてのスルホン酸塩基で置換された炭化水素基の割合（重量％）

分析値4：水溶性ビニル共重合体の数平均分子量

【0059】・比較例5

メトキシポリエトキシ（ $p=9$ ）エチルマレイン酸モノエステル66部（0.125モル）、ポリプロポキシ（ $r=2$ ）ポリエトキシ（ $q=15$ ）エチルモノア릴エーテル210部（0.251モル）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩29部（0.126モル）及びイオン交換水350部をフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気を窒素置換して反応系の温度を温水浴にて80℃に保った。次に過硫酸アンモニウムの10％水溶液30部を投入してラジカル重合を開始し、10時間重合反応を継続して重合を完結した。そして30％水酸化ナトリウム水溶液17部を投入して中和した。中和した反応液から実施例1と同様の透析により不純物を取り除き、精製して乾燥した水溶性ビニル共重合体（R-5）を得た。得られた水溶性ビニル共重合体（R-5）を実施例1と同様に分析したところ、カルボキシル価23、イオウ含有量5.2％であり、各構成単位の割合は相当する各ビニル単量体に換算すると、メトキシポリエトキシ（ $p=9$ ）エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩／ポリプロポキシ（ $r=2$ ）ポリエトキシ（ $q=15$ ）エチルモノア릴エーテル／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩＝1／2／1（モル比）の割合で有する数平

均分子量9200の水溶性ビニル共重合体であった。

【0060】・比較例6

メトキシポリエトキシ（ $p=9$ ）エチルマレイン酸モノエステル132部（0.251モル）、ポリプロポキシ（ $r=2$ ）ポリエトキシ（ $q=15$ ）エチルモノア릴エーテル210部（0.251モル）、2-メルカプトエタノール8部（0.102モル）及びイオン交換水260部をフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気を窒素置換して反応系の温度を温水浴にて80℃に保った。次に過硫酸アンモニウムの10％水溶液30部を投入してラジカル重合を開始し、12時間重合反応を継続して重合を完結した。そして30％水酸化ナトリウム水溶液33部を投入して中和した。中和した反応液から実施例1と同様の透析により不純物を取り除き、精製して乾燥した水溶性ビニル共重合体（R-6）を得た。水溶性ビニル共重合体（R-6）を実施例1と同様に分析したところ、カルボキシル価40、各構成単位の割合は相当する各ビニル単量体に換算すると、メトキシポリエトキシ（ $p=9$ ）エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩／ポリプロポキシ（ $r=2$ ）ポリエトキシ（ $q=15$ ）モノア릴エーテル＝1／1（モル比）の割合で有する数平均分子量3500の水溶性ビニル共重合体であった。

【0061】・比較例7

無水マレイン酸25部（0.254モル）、ポリプロポキシ（ $r=2$ ）ポリエトキシ（ $q=15$ ）エチルモノア릴エーテル210部（0.251モル）及びイオン交換水260部をフラスコに仕込み、均一に溶解した後、フラスコ内の雰囲気を窒素置換して反応系の温度を温水浴にて80℃に保った。次に過硫酸アンモニウムの10％水溶液30部を投入してラジカル重合を開始し、10時間重合反応を継続して反応を完結した。そして30％水酸化ナトリウム水溶液70部を投入して中和した。中和した反応液から実施例1と同様の透析により不純物を

取り除き、精製して乾燥した水溶性ビニル共重合体(R-7)を得た。水溶性ビニル共重合体(R-7)を実施例1と同様に分析したところ、カルボキシル価113、各構成単位の割合は相当する各ビニル単量体で換算すると、マレイン酸ナトリウム塩/ポリプロポキシ($r=2$)ポリエトキシ($q=15$)エチルモノアリルエーテル $=1/1$ (モル比)の割合で有する数平均分子量8000の水溶性ビニル共重合体であった。

【0062】・比較例8

メトキシポリエトキシ($p=9$)エチルマレイン酸モノエステル66部(0.125モル)、ポリプロポキシ($r=2$)ポリエトキシ($q=15$)エチルモノアリルエーテル210部(0.251モル)、メトキシポリエトキシ($n=2$, n はオキシエチレン単位の繰り返し数)エチルマレイン酸ジエステル42部(0.124モル)、2-メルカプトエタノール6部(0.077モル)及びイオン交換水260部をフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気窒素置換して反応系の温度を温水浴にて80℃に保った。次に過硫酸アンモニウムの10%水溶液30部を投入してラジカル重合を開始し、8時間重合反応を継続した。そして2-メルカプトエタノールの20%水溶液40部(0.103モル)を投入してラジカル停止し、更に30%水酸化ナトリウム水溶液17部を投入して中和した。中和した反応液から実施例1と同様の透析により不純物を取り除き、精製して乾燥した共重合体(分子量3900、イオウ含有量1.5%)を得た。この共重合体300部(0.077モル)及びイオン交換水675部を別のフラスコに仕込み、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて70℃に保ち、過硫酸アンモニウムの10%水溶液40部を投入して、共重合体をラジカル活性化した後、更に

メタリルスルホン酸ナトリウムの20%水溶液126部(0.16モル)を投入し、2時間反応を継続してラジカル付加反応を完結した。ラジカル付加反応を完結した反応液から実施例1と同様の透析により不純物を取り除き、精製して乾燥した水溶性ビニル共重合体(R-8)を得た。得られた水溶性ビニル共重合体(R-8)を実施例1と同様に分析したところ、カルボキシル価20、イオウ含有量2.9%、各構成単位の割合は相当する各ビニル単量体で換算すると、メトキシポリエトキシ($p=9$)エチルマレイン酸モノエステルナトリウム塩/ポリプロポキシ($r=2$)ポリエトキシ($q=15$)エチルモノアリルエーテル/メトキシポリエトキシ($n=2$)エチルマレイン酸ジエステル $=1/2/1$ (モル比)の割合で有する数平均分子量4200の水溶性ビニル共重合体であった。

【0063】試験区分2(モルタルの調製及び評価)

・モルタルの調製

ホバートミキサーに普通ポルトランドセメント(比重=3.16、ブレン値=3350)1000部、細骨材(大井川砂、比重=2.62)2350部、水550部、試験区分1で合成した流動性低下防止剤及びセメント分散剤を順次投入して練り混ぜ、モルタルを調製した。使用した流動性低下防止剤とセメント分散剤の種類及び使用量は表3に示した。

【0064】・評価

調製したモルタルについて、練り上がり直後、30分後、60分後及び90分後のフロー値をJIS-R5201にしたがって、また凝結時間をJIS-A6204にしたがって測定した。結果を表3に示した。

【0065】

【表3】

区 分	流動性低下防止剤		セメント分散剤		流動性低下防止剤／セメント分散剤(重量比)	フロー値(mm)				凝結時間(分)	
	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)		練り上がり直後	30分後	60分後	90分後	開始	終結
実施例 8	P-1	0.02	H-1	0.18	10/90	237	240	239	234	505	610
9	P-2	0.06	H-1	0.24	20/80	237	239	239	233	520	625
10	P-3	0.15	H-1	0.35	30/70	237	240	239	235	530	635
11	P-4	0.02	H-1	0.18	10/90	237	240	239	235	490	600
12	P-5	0.10	H-1	0.15	40/60	237	240	239	234	510	615
13	P-6	0.05	H-1	0.05	50/50	237	238	228	225	480	590
14	P-7	0.05	H-1	0.05	50/50	237	237	228	224	485	595
15	P-6	0.05	NSF	0.45	10/90	236	227	218	212	490	600
16	P-6	0.05	MSF	0.45	10/90	236	229	220	214	480	585
比較例 9	R-1	0.02	H-1	0.18	10/90	229	210	200	185	575	670
10	R-2	0.02	H-1	0.18	10/90	208	197	183	170	530	660
11	R-3	0.02	H-1	0.18	10/90	225	200	182	172	560	655
12	R-4	0.02	H-1	0.18	10/90	228	207	195	179	550	640
13	R-5	0.02	H-1	0.18	10/90	226	194	182	167	600	695
14	R-6	0.02	H-1	0.18	10/90	228	205	190	177	595	680
15	R-7	0.02	H-1	0.18	10/90	230	207	192	179	550	640
16	R-8	0.02	H-1	0.18	10/90	220	188	185	170	540	635
17	—	—	H-1	0.18	0/100	231	207	191	178	505	605
18	—	—	NSF	0.44	0/100	222	170	162	135	475	570
19	—	—	MSF	0.55	0/100	220	155	145	120	460	560

【0066】表3において、

使用量：固形分換算

流動性低下防止剤の使用量：セメント100部に対する部

セメント分散剤の使用量：セメント100部に対する部
P-1～P-7，R-1～R-8：試験区分1で調製した流動性低下防止剤としての水溶性ビニル共重合体
H-1：ポリ（メタ）アクリル酸系水溶性ビニル共重合体タイプの高性能AE減水剤（竹本油脂社製のチューボールHP-11）

NSF：ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物の塩

MSF：メラミンスルホン酸ホルマリン高縮合物の塩

これらは以下同じ

【0067】試験区分3（コンクリートの調製及び評価）

・コンクリートの調製

表4に記載の調合条件で、50リットルのパン型強制ミキサーに、普通ポルトランドセメント（比重＝3.16、ブレン値＝3350）、細骨材（大井川砂、比重＝2.62）及び粗骨材（岡崎産碎石、比重＝2.66）を順次投入して15秒間空練りした。次いで、試験区分1で調製した流動性低下防止剤とセメント分散剤と

を練り混ぜ水と同時に投入した。ここで使用した流動性低下防止剤としての水溶性ビニル共重合体及びセメント分散剤の種類、その使用量は表5に示した。尚、セメント分散剤の含有量は、目標スランプ値が 18 ± 1 cmの範囲に入るように、セメントに対して固形分換算で0.1～2.0重量%の範囲で添加した。また表4の調合条件において、空気量調節を各例いづれも目標空気量が5.0～4.0%となるように、空気量調整剤を練り混ぜ水と共に添加した。

【0068】

【表4】

水／セメント比 (%)	単位量 (kg/m³)			
	セメント	水	細骨材	粗骨材
51	320	164	876	963

【0069】・評価方法

調製した各コンクリートについて、練り上がり直後、30分後、60分後及び90分後のスランプ値、空気量、凝結時間、圧縮強度をそれぞれJIS-A1101、JIS-A1128、JIS-A6204、JIS-A1108にしたがって測定した。結果を表5及び表6に示した。

【0070】

【表5】

区 分	流動性低下防止剤		セメント分散剤		流動性低下防止剤 ノセメント分散剤 (重量比)	練り上がり直後		60分後		90分後		スランプ 残存率
	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)		スランプ量 (cm)	空気量 (%)	スランプ量 (cm)	空気量 (%)	スランプ量 (cm)	空気量 (%)	
実施例	17 P-1	0.02	H-1	0.18	10/90	18.5	4.6	18.1	4.4	17.8	4.3	96.2
	18 P-2	0.06	H-1	0.24	20/80	18.3	4.7	18.0	4.5	17.5	4.3	95.6
	19 P-3	0.15	H-1	0.35	30/70	18.4	4.8	18.2	4.6	18.0	4.3	97.8
	20 P-4	0.02	H-1	0.18	10/90	18.7	4.5	18.4	4.4	18.2	4.3	97.3
	21 P-5	0.04	H-1	0.18	10/90	18.6	4.7	18.3	4.3	18.0	4.3	96.8
	22 P-6	0.02	H-1	0.18	10/90	18.4	4.5	18.0	4.2	17.7	4.3	96.2
	23 P-7	0.02	H-1	0.18	10/90	18.4	4.5	18.0	4.2	17.6	4.3	95.7
	24 P-6	0.05	NSF	0.45	10/90	18.7	4.7	18.0	4.5	17.5	4.3	93.6
	25 P-6	0.04	MSF	0.46	8/92	18.4	4.8	17.8	4.6	17.3	4.3	94.0
比較例	20 R-1	0.02	H-1	0.18	10/90	18.5	4.6	16.2	4.4	13.6	4.3	73.5
	21 R-2	0.02	H-1	0.18	10/90	18.6	4.7	14.1	4.5	10.9	4.3	58.6
	22 R-3	0.02	H-1	0.18	10/90	18.8	4.7	14.5	4.5	11.9	4.3	64.0
	23 R-4	0.02	H-1	0.18	10/90	18.6	4.7	15.4	4.4	13.0	4.3	70.0
	24 R-5	0.02	H-1	0.18	10/90	18.7	4.5	15.8	4.4	12.6	4.3	67.3
	25 R-6	0.02	H-1	0.18	10/90	18.5	4.6	14.9	4.4	12.7	4.3	68.6
	26 R-7	0.02	H-1	0.18	10/90	18.5	4.6	14.9	4.4	12.7	4.3	68.6
	27 R-8	0.02	H-1	0.18	10/90	18.6	4.7	14.5	4.5	11.9	4.3	64.0
	28 —	—	H-1	0.18	0/100	18.5	4.7	16.1	4.5	13.3	4.5	71.9
	29 —	—	NSF	0.45	0/100	18.2	4.5	12.6	4.3	9.6	4.0	52.7
	30 —	—	MSF	0.46	0/100	18.2	4.4	13.5	4.1	10.2	4.1	55.4

【0071】表5において、

スランプ残存率：(90分後のスランプ／練り上がり直後のスランプ)×100

【0072】

【表6】

区 分	圧縮強度 (kgf/cm ²)		凝結時間 (分)	
	3日	28日	始発	終結
実施例17	360	465	485	585
18	354	460	510	600
19	357	462	505	600
20	368	480	485	575
21	365	476	490	580
22	362	470	510	600
23	362	468	510	600
24	370	480	510	600
25	375	482	505	595
比較例20	358	452	565	650
21	345	445	580	670
22	355	457	555	645
23	360	455	540	635
24	345	442	595	675
25	347	456	590	660
26	357	460	540	640
27	360	460	535	635
28	358	450	485	585
29	350	455	465	555
30	353	449	450	545

【0073】

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、水硬性セメント組成物に凝結遅延を起こすことなく、その経時的な流動性低下を防止できるという効果がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 71/02
// C04B 103:32

識別記号 庁内整理番号
LQD

FI
C08L 71/02

技術表示箇所
LQD

(72)発明者 齋藤 和秀
愛知県蒲郡市府相町新井前861番地 アネ
ックス小林505号